

## Fuel cell with anode-electrolyte-cathode unit

Publication number: DE19710819

Publication date: 1998-04-02

Inventor: STIMMING ULRICH PROF DR (DE); FRIEDRICH KASPAR ANDREAS DR (DE); UNKAUF WOLFGANG (DE)

Applicant: KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH (DE)

Classification:

- international: H01M8/10; H01M8/04; H01M8/06; H01M8/10;  
H01M8/04; H01M8/06; (IPC1-7): H01M8/02; H01M4/88

- European: H01M8/04C2F; H01M8/04C2F4

Application number: DE19971010819 19970315

Priority number(s): DE19971010819, 19970315

Also published as:

WO9842038 (A1)

EP0968541 (A1)

EP0968541 (A0)

CA2284589 (A1)

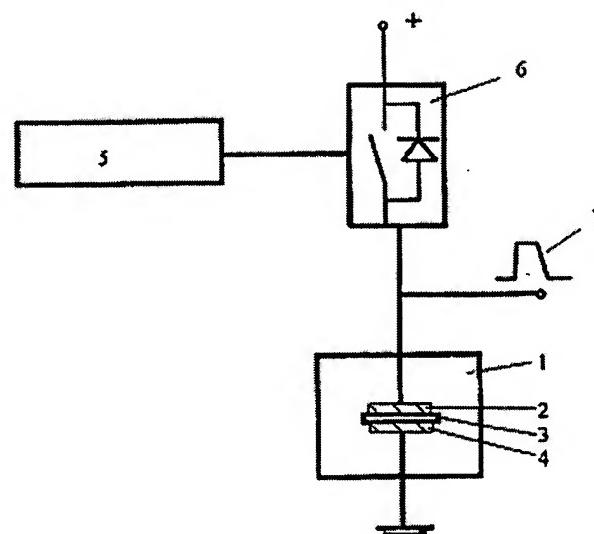
EP0968541 (B1)

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

### Abstract of DE19710819

The invention concerns a fuel cell (1) comprising an electrode-electrolyte unit (2, 3, 4) with an anode catalyst whose catalytic activity in a fuel cell is reduced by carbon monoxide and with means (5, 6) for varying the anode potential in pulsed manner such that carbon monoxide which has been adsorbed on the catalyst is oxidized. In this way, power losses owing to carbon monoxide adsorption at the anode catalyst are reduced.



Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Patentschrift  
⑯ DE 197 10 819 C 1

⑯ Int. Cl. 6:  
H 01 M 8/02  
H 01 M 4/88

DE 197 10 819 C 1

⑯ Aktenzeichen: 197 10 819.9-45  
⑯ Anmeldetag: 15. 3. 97  
⑯ Offenlegungstag: —  
⑯ Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 2. 4. 98

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:

Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE

⑯ Erfinder:

Stimming, Ulrich, Prof. Dr., 52074 Aachen, DE;  
Friedrich, Kaspar Andreas, Dr., 52379 Langerwehe,  
DE; Unkauf, Wolfgang, 52441 Linnich, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

R.A.Lemons: J. Power Sources 29 (1990), 251;

⑯ Brennstoffzelle mit pulsförmig verändertem Anodenpotential

⑯ Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle mit einer Elektroden-Elektrolyt-Einheit, mit einem Anodenkatalysator, dessen katalytische Aktivität in einer Brennstoffzelle durch Kohlenmonoxid gemindert wird sowie mit Mitteln zur derartigen pulsförmigen Änderung des Anodenpotentials, daß am Katalysator adsorbiertes Kohlenmonoxid oxidiert wird. Leistungseinbußen aufgrund von Kohlenmonoxidadsorptionen am Anodenkatalysator werden so verminder.

DE 197 10 819 C 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle. Eine Brennstoffzelle weist eine Kathode, einen Elektrolyten sowie eine Anode auf. Der Kathode wird ein Oxidationsmittel, z. B. Luft und der Anode wird ein Brennstoff, z. B. Wasserstoff zugeführt.

Es gibt Brennstoffzellen, deren Elektrolyt aus einer protonenleitenden Membran bestehen. Die Betriebs-temperatur solcher Brennstoffzellen betragen bis zu 130°C. An der Anode bilden sich in Anwesenheit des Brennstoffs mittels eines Katalysators Wasserstoffionen. Die Wasserstoffionen passieren den Elektrolyten und verbinden sich auf der Kathodenseite mit dem durch Reduktion von Sauerstoff stammenden Sauerstoffionen zu Wasser. Elektronen werden dabei freigesetzt und so elektrische Energie erzeugt.

Beim Betrieb von Brennstoffzellen, die z. B. Edelmetallkatalysatoren wie Pt als aktive Komponente der Elektroden beinhalten, führen schon sehr geringe Konzentrationen von Kohlenmonoxid im Brennstoff (< 50 ppm) zu einer Leistungerniedrigung der Zelle, weil aktive Katalysatorplätze mit adsorbiertem Kohlenmonoxid belegt und blockiert werden. Dieses Problem tritt besonders stark bei Brennstoffzellen auf, die einen polymeren Festeletkolyten besitzen.

Als Energieträger für Brennstoffzellen mit polymeren Festeletkolyten wird häufig Methanol vorgesehen, welches in einer Reformierungsreaktion mit Wasser in ein wasserstoffreiches Synthesegas umgewandelt wird. Dieses Synthesegas beinhaltet etwa 1% Kohlenmonoxid. Der relativ hohe Anteil an CO im Synthesegas führt zu einer drastischen Desaktivierung des Elektrokatalysators der Anode der Brennstoffzelle und erniedrigt die Leistung der Brennstoffzelle.

Es ist bekannt, zur Vermeidung der vorgenannten Desaktivierung von Katalysatoren den CO-Gehalt der Brennstoffe unter 100 ppm durch Gasreinigung zu erniedrigen. Die Nachreinigung ist jedoch aufwendig und somit kostenträchtig.

Es ist ferner bekannt, Anodenkatalysatoren mit besserer CO-Resistenz wie z. B. Pt-Ru-Legierungen zu entwickeln. Derartige Katalysatoren sind jedoch ebenfalls sehr teuer. Auch lassen sich Adsorptionserscheinungen und damit verbundene Leistungseinbußen nur unbefriedigend vermindern.

Aus der Veröffentlichung von R.A. Lemons, J. Power Sources 29 (1990) 251 ist bekannt, durch Zugabe von geringen Sauerstoff- oder Luftkonzentrationen in den Brennstoff Desaktivierungen aufgrund von adsorbiertem Kohlenmonoxid zu vermeiden. Nachteilhaft können bei dieser Lösung zündfähige Gemische auftreten.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer Brennstoffzelle, bei der preiswert und sicher Leistungseinbußen aufgrund von am Anodenkatalysator adsorbierten Verunreinigungen vermieden werden können.

Die Aufgabe wird durch eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Hauptanspruchs gelöst.

Es sind Mittel vorgesehen, die der Anode einer Brennstoffzelle einen positiven Spannungspuls aufprägen. Durch die Aufprägung wird eine pulsförmige Änderung des Anodenpotentials bewirkt.

Die Verbesserung der Leistung wird durch Oxidation des am Katalysator adsorbierten Kohlenmonoxids mittels der pulsförmigen Änderung des Anodenpotentials erreicht. Die Größe der Spannung des Spannungspulses ist während des Betriebes folglich so zu wählen, daß am Anodenkatalysator adsorbiertes Kohlenmonoxid oxi-

dert wird.

Zur Herbeiführung eines geeignet positiven Spannungspulses sind z. B. Mittel vorgesehen, die einen vorübergehenden Kurzschluß zwischen Anode und Kathode erzeugen. Alternativ sind Mittel vorgesehen, die eine pulsförmige Einspeisung externer elektrischer Energie bewirken, die der Anode zugeführt wird. In beiden Fällen entstehen kurze Strom- bzw. Spannungspulse, die der Anode anspruchsgemäß aufgeprägt werden. Die Pulsform kann grundsätzlich beliebig sein. Die zuerst geschilderte Variante mit dem Kurzschluß weist gegenüber der Einspeisung externer Energie den Vorteil auf, daß eine externe Energiequelle eingespart werden kann.

Zur pulsförmigen Änderung des Anodenpotentials wird z. B. eine Steuereinrichtung für einen geeigneten, schnellen Transistorschalter eingesetzt. Der Transistorschalter schließt entweder die vergiftete Brennstoffzelle für eine definierte Zeit kurz oder verändert das Anodenpotential zu positiven Werten, indem eine über den Schalter anliegende externe Gleichspannungsquelle von ca. 1 V (z. B. eine Batterie) für eine definierte Zeit der Zelle aufgeprägt wird.

Durch die Einkopplung der Strom- oder Spannungspulse werden am Anodenkatalysator adsorbierte Verunreinigungen oxidiert und infolgedessen die Zelle reaktiviert. Da die Reaktivierung erheblich schneller als die Desaktivierung erfolgt, ist eine mittlere Leistungssteigerung bei Brennstoff mit Kohlenmonoxidanteilen die Folge. Dieses gilt insbesondere bei Verwendung von Katalysatoren mit verbesserter CO-Resistenz wie Pt-Ru-Legierungen.

Bevorzugte Zeitspannen der Pulse betragen 10 bis 200 Millisekunden. Die elektrischen Ströme betragen in der Regel einige A/cm<sup>2</sup> (z. B. bis zu 10 A/cm<sup>2</sup>).

Wird eine Brennstoffzelle mit konstanter Last betrieben, so sind Wiederholungsraten mit Frequenzen von 0.01 – 0.5 Hz zu bevorzugen. Bei Lastwechseln ist eine entsprechende Variation der Wiederholungszeiten der Pulse zweckmäßig.

Die Leistungseinbußen einer Brennstoffzelle aufgrund des Betriebes einer elektronischen Vorrichtung zur Erzeugung der Spannungs- bzw. Strompulse, also die Leistungseinbuße aufgrund der Unterbrechung der Energieentnahme während der Zeitspanne eines Pulses sowie die Leistungseinbuße aufgrund der aufgewendeten Energie für den Puls betragen höchstens 1 – 5% der durch die Zelle erzeugten Leistung.

Fig. 1 zeigt eine Brennstoffzelle 1, eine Anode 2, eine Elektrolytschicht 3 sowie eine Kathode 4. Ein Signalgenerator 5 ist als Steuereinrichtung vorgesehen. Der Signalgenerator 5 steuert einen schnellen Hochleistungs-transistorschalter und zwar einen Transistor-MOSFET 6 zur Erzeugung von Spannungspulsen 7. Der Transistor-MOSFET 6 ist mit der Anode 2 elektrisch verbunden, so daß eine pulsförmige Änderung des Anodenpotentials erzeugt wird. Die Änderung ist derart, daß am Anodenkatalysator adsorbiertes Kohlenmonoxid oxidiert werden kann.

Fig. 2 zeigt den gegenüber der Zeit t aufgetragenen elektrischen Stromverlauf I an einer Anode, wie dieser erfindungsgemäß in einer Brennstoffzelle erzeugt werden wird. Eingesetzt wurde ein kohlegeträgerter Pt/Ru-Legierungskatalysator bei einem Potential von 200 mV bei Zufuhr von H<sub>2</sub>/5% CO-Gasmischungen. Durch periodische Einkopplung von potentiotastischen Impulsen mit einer Amplitude von 700 mV und einer Pulsdauer von 100 ms mit einer Wiederholungsrate von 0,1 Hz kann kontinuierlich ein Strom aufrechterhalten werden.

Der eingekoppelte Impuls bewirkt sprungförmig ein Potential von 900 mV gegenüber Wasserstoffpotential. Ein solches Sprungpotential reicht aus, um die gewünschte Oxidation des adsorbierten Kohlenmonoxids herbeizuführen. Im vorliegenden Beispiel beträgt der Strom für länger als ein Stunde mindestens 50  $\mu$ A. Ein derartig kontinuierlicher Oxidationsstrom an der Anode der Brennstoffzelle ermöglicht einen konstanten Betrieb und eine erhebliche Leistungssteigerung der Zelle im Vergleich zum Betrieb ohne Einkopplung von Pulsen.

5

10

#### Patentanspruch

Brennstoffzelle (1) mit einer Anoden-Elektrolyt-Kathoden-Einheit (2, 3, 4), mit einem Anodenkatalysator sowie mit Mitteln (5, 6) zur Aufprägung eines positiven Spannungspulses auf die Anode (2).

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

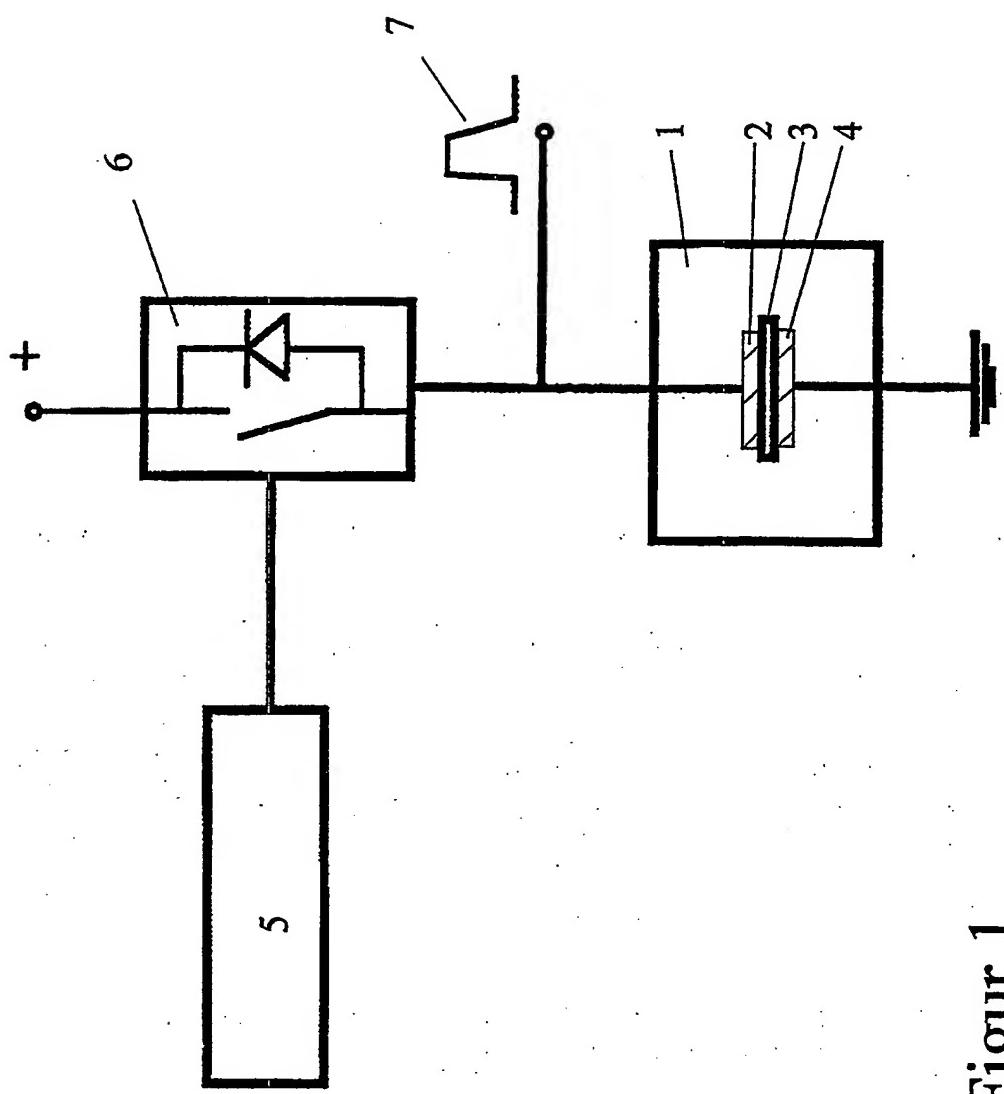
50

55

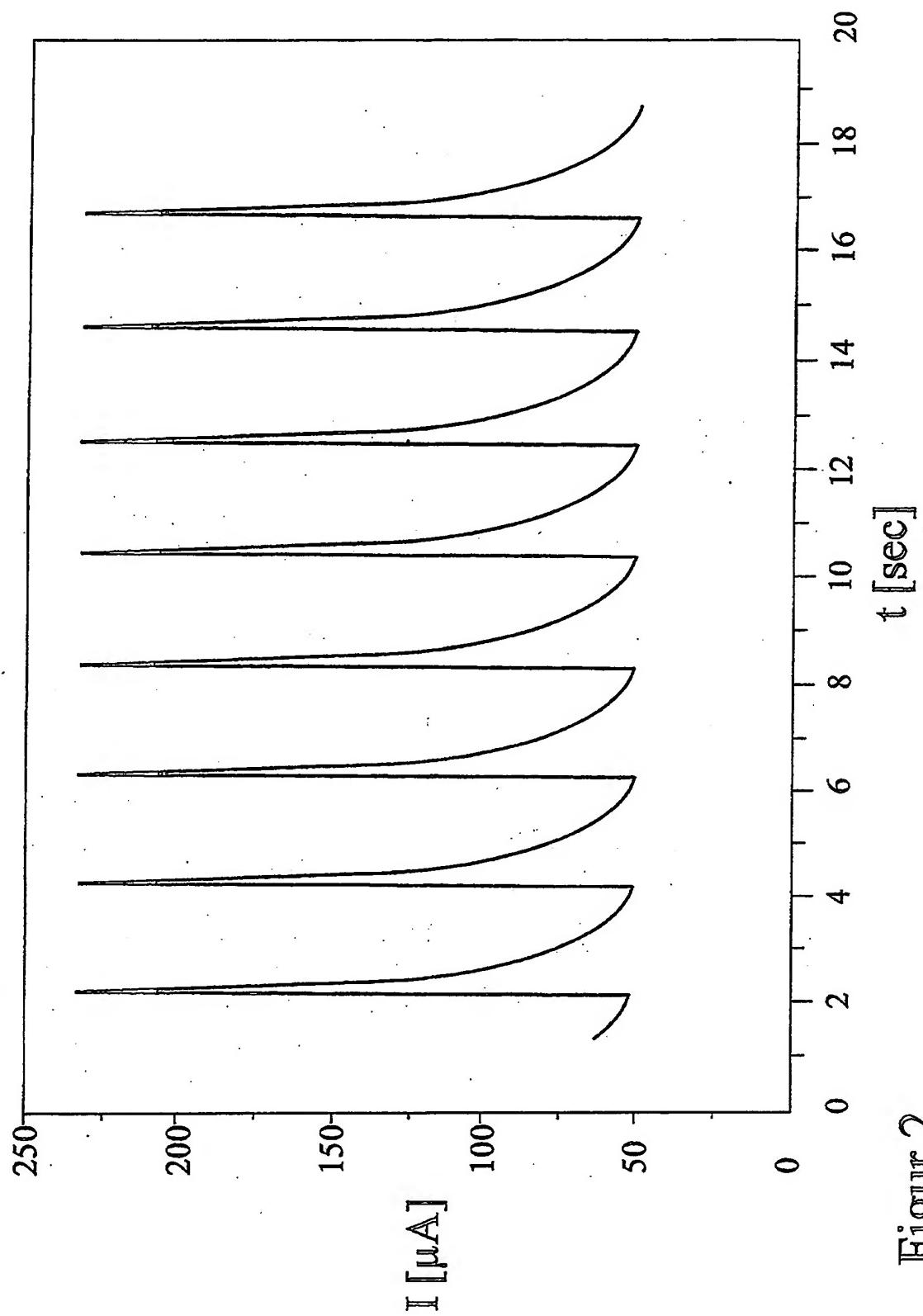
60

65

**- Leerseite -**



Figur 1



Figur 2